



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90020 (13) C2

(51) МПК (2009)

C25F 5/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЗНЯТТЯ МІДНОГО ПОКРИТТЯ З ДІЕЛЕКТРИКА

1

2

(21) а200804925

(22) 16.04.2008

(24) 25.03.2010

(46) 25.03.2010, Бюл.№ 6, 2010 р.

(72) ТРУБНИКОВА ЛАРИСА ВАЛЕНТИНІВНА,
БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, МАЙЗЕЛІС АН-
ТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА, ПЕРШИН МИКОЛА
ОЛЕКСАНДРОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) UA 28846, 25.12.2007

UA 29214, 10.01.2008

SU 1696614 A1, 07.12.1991

RU 2122048 C1, 20.11.1998

(57) Спосіб зняття мідного покриття з діелектрика анодним розчиненням в електроліті, що містить тетрафторборат і пірофосфат міді, борну і пірофосфорну кислоти, який відрізняється тим, що закривають ватерлінію деталей з діелектрика з мідним покриттям смужкою фольгованого діелектрика мідним шаром до деталі, покриття обробляють анодно в електроліті при постійній напрузі на електролізері до зниження сили струму, потім у ванні уловлювання цього електроліту, у якій підтримують рН 8,0-9,0, з початковою анодною густиною струму 200-300 А/м² і включаючи стадію зниження сили струму, і потім хімічно в розчині, що містить 20-70 г/дм³ пірофосфорної кислоти й 2-6 г/дм³ пероксиду водню.

Винахід відноситься до області гідроелектрометалургії, зокрема, до електролітичного способу переробки відходів, що містять мідь, у вигляді мідного покриття на відпрацьованих деталях з діелектрику.

Відомі розчини для хімічного травлення міді й мідних покриттів, зокрема розчини для травлення друкованих плат [1]. Вони забезпечують високу швидкість розчинення міді, у тому числі й мідних покриттів з діелектрика. Однак при цьому утворюються вторинні відходи - відпрацьовані розчини, що містять високу концентрацію іонів міді, які у свою чергу мають потребу в переробці.

Відомі й способи переробки й регенерації розчинів хімічного травлення, у тому числі й електрохімічні, які полягають в електролітичному вилученні з них міді, що накопилася, електролізом з нерозчинним анодом. Недоліком цих способів є необхідність працювати з нерозчинними анодами (стійкі аноди містять дорогоцінні метали, більш дешеві - графітові, титан-металоксидні - або руйнуються, або їх експлуатація пов'язана зі зростанням витрат електроенергії при тривалій експлуатації через ріст бар'єрного шару на титановій основі).

Відомі процеси переробки мідьвмісних відходів в електролізерах, у яких ці відходи є анодом. У них сполучені операції анодного розчинення мідних відходів і вилучення міді у вигляді металу на катоді. У тому числі відомий і спосіб переробки

мідних відходів з одержанням товарного продукту - мідних анодів, що містять фосфор [2]. Однак продуктивність електролізу обмежується катодною густиною струму 400 А/м². Електроліт має низьку розсіючу здатність, тобто, погано розподіляє струм по поверхні електродів. При знятті покриттів з відпрацьованих виробів з діелектрика спостерігається велика кількість відходів через розрив струмопровідних ділянок покриття.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб зняття мідного покриття з діелектрика анодним розчиненням в електроліті, що містить тетрафторборат і пірофосфат міді, борну і пірофосфорну кислоти, по якому відходи обробляють в електроліті, що містить 160-180 г/дм³ тетрафторбората міді, 10-25 г/дм³ пірофосфата міді, 30 г/дм³ борної кислоти й 90-120 г/дм³ пірофосфорної кислоти електролізом при катодній густині струму 800-1200 А/м² і співвідношенні площі поверхні анода й катода $S_a : S_k = (0, 5-10) : 1$ [3]. Спосіб дозволяє з високою продуктивністю переробляти мідьвмісні відходи, у тому числі й знімати анодним розчиненням мідні покриття з відпрацьованих деталей з діелектрика, з одержанням на катоді товарного продукту - мідних анодів, що містять фосфор. Однак зі зменшенням площі поверхні покриття, що залишилася, при стабілізації сили струму, розрахованої відповідно до рекомендованої густини струму на вихідну площу поверхні, настає сольова пасивація анода, росте напруга на електролізері аж до

(13) C2

(11) 90020

(19) UA

іскріння в місці контакту, а зі зниженні сили струму при стабілізації напруги на електролізері - відповідно до зменшення площі мідної поверхні, що залишилася, відповідно зменшується й катодна густина струму, внаслідок чого зменшується продуктивність формування мідного осаду на катоді, змінюється його склад, а при низьких густинах струму - погіршується його якість. Необхідно регенерувати й електроліт, і катод. Регенерація катода пов'язана із втратою міді при його зачищенні або травленні. Внаслідок як нерівномірності товщини вихідного мідного покриття, так і недостатньо рівномірного знімання міді в процесі обробки, по цьому способі електрохімічно неможливо повністю, без утворення вторинних відходів, зняти мідне покриття з діелектрика.

Крім того, при пропущенні струму великої густини у випадку нерозчинного струмопідводу, зануреного в електроліт, навколо контакту відбувається розчинення покриття з набагато більш високою швидкістю, чим по поверхні деталі. При здійсненні контакту над розчином (у випадку використання розчинного струмопідводу) аномально інтенсивно розчиняється ділянка покриття по ватерлінії. Обидва варіанти струмопідводів приводять до утворення розриву струмопровідних шляхів, а значить до утворення вторинних відходів при електрохімічній обробці відпрацьованих деталей з діелектрика.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є зниження кількості вторинних відходів.

В основу винаходу покладене завдання створення способу зняття мідного покриття з діелектрика анодним розчиненням в електроліті, що містить тетрафторборат і пірофосфат міді, борну і пірофосфору кислоти.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому закривають ватерлінію деталей з діелектрика з мідним покриттям смужкою фольгованого діелектрика мідним шаром до покриття, обробляють покриття анодно при постійній напрузі на електролізері до початку зниження сили струму, потім у ванні уловлювання цього електроліту, у якій підтримують рН 8,0-9,0, з початковою анодною густиною струму 200-300 А/м² і включаючи стадію зниження сили струму, і потім хімічно в розчині, що містить 20-70 г/дм³ пірофосфору кислоти й 2-6 г/дм³ перексиду водню.

Процес здійснюють у такий спосіб.

В електролізер поміщають електроліт складу, г/дм³:

Cu(BF₄)₂-160-180,

Cu₂P₂O₇- 10-25,

H₃BO₃-30,

H₄P₂O₇ - 90-120.

На відпрацьованих або відбракованих деталях з діелектрика з мідним покриттям закривають ватерлінію щільно притиснутою смужкою відпрацьованого фольгованого діелектрика, зверненою обмідненою стороною до оброблюваного покриття, завішують на анодну штангу електролізера. На катодну штангу завішують мідні пластини, що мають площу поверхні, яка в 0,5-2 рази перевищує площу поверхні відпрацьованих деталей. Установлюють силу струму, що забезпечує густину стру-

му на аноді 1000-2000 А/м², і проводять електроліз до початку падіння сили струму. Перевишують відпрацьовані деталі на анодну штангу ванни уловлювання, у якій накопичуються іони пірофосфата (і стабілізується їх вміст на рівні 25-50 г/дм³), додаванням калію гідроксида підтримують значення рН 8,0-9,0 і електролізом - вміст іонів міді на рівні 3 г/дм³. Періодично фільтрують розчин, при цьому вміст іонів тетрафторбората підтримується на рівні 3-4 г/дм³. Установлюють напругу на ванні уловлювання, що забезпечує струм з розрахунку густини струму на аноді 200-300 А/м² і проводять електроліз до зниження сили струму. Відходи з діелектрику переносять у ванну хімічного травлення, що має 20-70 г/дм³ пірофосфору кислоти й 2-6 г/дм³ перексиду водню. Залишки мідного покриття або, залежно від типу оброблюваних деталей, - сліди міді на поверхні діелектрика травлять до їх зникнення. З появою нерозчинних сполук міді на поверхні деталей, що відповідає накопиченню іонів міді в розчині близько 30 г/дм³, розчин утилізують як в електроліті у вигляді коригувального розчину, так і у ванні уловлювання для вилучення з нього міді. Промивають деталі у ванні уловлювання, потім у ванні промивання.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови, які створилися, дозволяють зменшити кількість вторинних мідьвмісних відходів в 2-100 разів. Двоетапний електроліз - у робочому електроліті (до зниження струму) та у ванні уловлювання (зі зниженням струму) - при постійній напрузі на електролізері, із пропонованим захистом ватерлінії, дозволяє зняти електрохімічно, тобто з одночасною утилізацією міді на катоді, залежно від типу відходів, 98 - 99,5 % мідного покриття з діелектрику без погіршення якості катодного осаду. У сполученні із заключною стадією хімічного травлення залишків міді досягається повне зняття мідного покриття з відпрацьованих деталей. При цьому знята з діелектрика мідь утилізується в катодному осаді в електроліті й у катодному осаді ванни уловлювання, а відпрацьований розчин травлення утилізується в електроліті й у ванні уловлювання. У способі не утилізується (але може бути утилізоване із продукту доочищення промивних вод) тільки та кількість міді, що виноситься стічною водою системи промивних ванн і не перевищує 10 мг на 1дм² площі поверхні оброблюваних деталей, що складає частки проценту.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що розчинення мідного покриття відбувається в декілька етапів, причому анодне зняття здійснюється при постійній напрузі (на першому етапі, у відомому електроліті, без стадії зниження сили струму, а на другому етапі - у ванні уловлювання цього електроліту, включаючи стадію зниження сили струму) і із захистом ватерлінії смужкою фольгованого діелектрика.

Відоме використання захисту ватерлінії її ізоляцією лаковим покриттям. При цьому гранична лінія поверхні деталі захищається від дії, що окисляє, кисню повітря, але концентрація силових ліній на ній залишається високої. Не відомий спосіб захисту ватерлінії накладенням смужки відпрацьо-

ваного фольгованого діелектрика мідним шаром до оброблюваної деталі. Експериментально виявлено, що такий спосіб захисту істотно поліпшує рівномірність знімання мідного покриття з деталі, очевидно, внаслідок капілярного змочування електролітом додаткової площі поверхні на граничній ділянці й зниження на ньому локального збільшення швидкості знімання міді.

Відоме використання фіксації моменту зняття покриттів як по збільшенню напруги на електролізері при постійному струмі, так і по падінню струму при постійній напрузі на електролізері. Однак у пропонуваному способі початок зниження струму в електролізері використовується не як фіксація моменту зняття покриття, оскільки в цей момент воно ще не повністю знято, а як зручний для різноманітних оброблюваних деталей критерій поділу етапів обробки, сигнал для переведення деталей на наступний етап обробки.

Відоме використання електролітичного вилучення металів, у тому числі й міді, у ванні уловлювання тетрафторборатних електролітів, у яку додають пірофосфат калію, для одержання при тривалому електролізі на катоді дрібнокристалевих покриттів металом, не забруднених гідроксополуками, і зниження виносу тетрафторборат-іонів у стічні води [4]. У пропонуваному способі немає необхідності додавати іони пірофосфата у ванну уловлювання, оскільки вони вносяться у ванну уловлювання з робочого електроліту деталями, що промиваються. На відміну від відомих способів вилучення металів з ванн уловлювання електролітів, у тому числі й тетрафторборатних [4], у яких використовуються нерозчинні аноди, у пропонуваному рішенні як аноди використовують оброблювані деталі, які в процесі анодної обробки перебувають у напівпасивному стані.

З іншого боку, не відомі й способи міднення з напівпасивними мідними анодами в пірофосфатних електролітах, що містять іони тетрафторбората. У відомих пірофосфатних електролітах міднення при густині струму, що рекомендується в пропонуваному способі, спостерігається пасивація анода з утворенням на аноді осаду пірофосфата міді. На відміну від відомих електролітів міднення в пропонуваному способі, завдяки виявленню в експерименті депасивуючого впливу іонів терафторбората, які вносяться у ванну уловлювання з основного електроліту, мідні аноди в діапазоні густин струму, що рекомендується, розчиняються з виходом за струмом 30-50 % без утворення сольової плівки, що дозволяє функціонувати ванні уловлювання в режимі електроекстракції металу, тобто в умовах перевищення катодного виходу за струмом над анодним.

На відміну від відомих травильних розчинів на основі кислот і пероксиду водню, електрохімічна регенерація яких утруднена через високу концентрацію пероксида водню, експериментально виявлено, що пропонуваний розчин для хімічного травлення залишків мідного покриття, що містить пірофосфорну кислоту, іони тетрафторбората, які внесені деталями, й мінімальну концентрацію пероксида водню, забезпечує травлення мідного покриття без утворення продуктів травлення на

поверхні до накопичення 25-30 г/дм³ іонів міді й дозволяє додавати його частинами в електроліт і ванну уловлювання для коректування виносу одноїменних компонентів в електроліті й вилучення міді у ванні уловлювання. Таким чином, не утворюються вторинні відходи у вигляді відпрацьованого травильного розчину.

Таким чином, зниження кількості вторинних відходів, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: закривають ватерлінію деталей смужкою фольгованого діелектрика мідним шаром до деталі, покриття обробляють анодно в електроліті при постійній напрузі на електролізері до початку зниження сили струму, потім у ванні уловлювання цього електроліту, у якій підтримують рН 8,0-9,0, з початковою анодною густиною струму 200-300 А/м² і включаючи стадію зниження сили струму, й потім хімічно в розчині, що містить 20-70 г/дм³ пірофосфорної кислоти й 2-6 г/дм³ пероксида водню, встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

Використання анодної густини струму в електроліті нижче 1000 А/м² недоцільно через збільшення часу обробки на першому етапі, вище 2000 А/м² - небажано через збільшення часу електролізу на другій стадії.

При підкисленні розчину ванни уловлювання нижче значення рН 8,0, а також при анодній густині струму менш 200 А/м², росте анодний вихід за струмом, що зменшує різницю анодного й катодного виходу за струмом, тобто утруднює процес електроекстракції міді з ванни уловлювання. При рН більше 9,0 - падає швидкість катодного процесу. При анодній густині більше 300 А/м² - знижується анодний вихід за струмом, тобто падає ефективність процесу зняття мідного покриття.

Вміст у розчині травлення пероксида водню вище 6 г/дм³ і пірофосфорної кислоти більше 70 г/дм³ недоцільний, оскільки здорожує процес, при цьому не прискорюючи темп виходу оброблених деталей. Вміст пероксида водню нижче 2 г/дм³ і пірофосфорної кислоти менш 20 г/дм недоцільно через падіння швидкості травлення.

Тобто, підтримка виявлених експериментально границь параметрів зняття мідних покриттів з відпрацьованих деталей з діелектрику є істотно необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

Приклад 1. Мідне покриття товщиною 35 мкм розчиняють із поверхні 1 дм² некондиційного фольгованого діелектрику в електроліті, що містить Cu(BF₄)₂ - 170 г/дм³, Cu₂P₂O₇ - 13 г/дм³, H₃BO₃ - 30 г/дм³, H₄P₂O₇ - 105 г/дм³ при постійній силі струму 15 А, що забезпечує анодну густину струму 1500 А/м². На 8-й хвилині спостерігається іскріння в місці контакту й припинення області ватерлінії. Поверхня зануреної в електроліт частини повністю покрита міддю, товщина шару якої становить 12-16 мкм, тобто, частка вторинних відходів становить близько 40 %.

Приклад 2. Умови досліду - за прикладом 1, тільки ватерлінію зразка закривають ізоляційним лаком. На 9-й хвилині спостерігається ріст напруги на ячійці понад 10 В и припинення процесу розчинення. Покриття повністю зняте тільки по периметрі зануреної частини зразка. Частка вторинних відходів становить близько 31%.

Приклад 3. Умови досліду - за прикладом 1, тільки ватерлінію зразка захищають смужкою некондиційного фольгованого діелектрика мідним шаром до мідного шару оброблюваного зразка. На 10-й хвилині спостерігається ріст напруги на ячійці понад 10 В и припинення процесу розчинення. У центрі зразка залишилося незнятим покриття. Частка вторинних відходів становить близько 23 %.

Приклади 4-8. В ячійку заливають електроліт, що містить $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ - 170 г/дм³, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - 13 г/дм³, H_3BO_3 - 30 г/дм³, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ - 105 г/дм³. Закривають ватерлінію зразка некондиційного фольгованого діелектрика розміром 1 дм² смужкою некондиційного фольгованого діелектрика шириною 10 мм мідним шаром до мідного шару оброблюваного зразка. Мідне покриття товщиною 35 мкм розчиняють із поверхні некондиційного фольгованого діелектрика в електроліті при постійній напрузі на ячійці, що забезпечує анодну густину струму 1000-2000 А/м² (див. табл.). З початком зниження сили струму зразок переносять на анодну штангу

ванни уловлювання, розчин якої має рН 8,0 - 9,0 (див. табл.) і містить Cu^{2+} - 3 г/дм³, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ - 35 г/дм³, BF_4^- - 3 г/дм³. Знімають покриття при постійній напрузі на ячійці з початковою анодною густиною струму 200-300 А/м² (див. табл.), включаючи стадію падіння сили струму. Залишки міді виявляються тільки під мікроскопом. Залишають зразок у ванні травлення (див. табл.). Наявність міді на поверхні діелектрика не виявляється й під мікроскопом. Технічні показники способу наведені в таблиці.

Приклад 9-10. Умови досліду - за прикладом 4, тільки обробляють пластмасову деталь складної конфігурації з мідним покриттям нерівномірної товщини із середньою товщиною близько 12 мкм. Після двох етапів електролізу залишаються ділянки незнятої міді. Залежно від товщини покриття й типу деталі залишають їх у ванні травлення на необхідний час. Технічні показники способу наведені в таблиці.

Коректування робочого електроліту розчином ванни травлення компенсує віднесення хімікатів, а також підтримує працездатність електроліту, тому що пероксид водню сприяє окислюванню іонів Cu(I) , які погіршують властивості катодних покриттів і накопичуються в електроліті в умовах його інтенсивної роботи.

Таблиця

Технічні параметри реалізації пропонованого способу

Параметри обробки	№ приклада						
	4	5	6	7	8	9	10
В електроліті: густина струму, А/м ² час електролізу, хв.	1500 11	1000 16	2000 7	1500 11	1500 11	1500 3	1500 3
У ванні уловлювання : рН розчину густина струму, А/м ² час електролізу, хв.	8,5 250 10	8,5 250 10	8,5 250 28	8,0 200 17	9,0 300 7	8,5 250 12	8,5 250 12
У розчині травлення складу, г/дм ³ : $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_2O_2 час обробки, хв.	50 4 10	50 4 10	50 4 10	50 4 10	50 4 10	20 2 120	70 6 30

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що пропонований спосіб дозволяє знизити кількість вторинних відходів у процесі зняття мідного покриття з відпрацьованих деталей з діелектрику, як твердих (на діелектрику після обробки відсутні сліди міді), так і рідких (відпрацьовані травильні розчини утилізують в електроліті й у ванні уловлювання, з ванни уловлювання системи промивання вилучають мідь), у 2-100 разів. Крім того, знижуються витрати на знешкодження мідьвмісних стічних вод (електролітичне вилучення міді у ванні уловлювання електроліту виробляється без витрат на нерозчинні аноди: оброблювані деталі є напіврозчинними анодами, що дозволяє сполучити операцію вилучення міді із цільовим процесом обробки відходів). Хімічне дотравлення залишків мідного покриття роблять у

розчині, що утилізують на перших двох ступенях обробки, при цьому знижуються витрати на коректування електроліту за рахунок поповнення його компонентів відпрацьованим травильним розчином.

Джерела інформації:

1. Федулова А.А., Котов Е.П., Явич Э.Р. Химические процессы в технологии изготовления печатных плат. - М.: Радио и связь, 1981.

2. Патент России № 2122048 С25С 7/02, С25Д3/38 Способ получения медных фосфорсодержащих электролитных анодов / Задиранов А.Н.; Потапов П.В. -Опубл. 20.11.98.

3. Патент України на корисну модель № 28846 С25С 7/00, С25Д 3/38 Спосіб виготовлення мідних анодів, що містять фосфор / Трубінова Л.В., Байрачний Б.І., Майзеліс А.О. - Опубл. 25.12.2007

4. Патент України на корисну модель № 29214
C25D 21/00 Спосіб вилучення металу з ванн улов-
лювання тетрафторборатних електролітів / Трубі-

кова Л.В., Байрачний Б.І., Майзеліс А.О. - Опубл.
10.01.2008